Untersuchungen über das Titan.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Theodor Koenig

aus Hadamar,

Assistent am chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

München 1888.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0159

Untersuchungen über das Titan.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Theodor Koenig

aus Hadamar,

Assistent am chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

München 1888.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Meiner theuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdocenten Dr. Otto Freiherr von der Pfordten, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professor Dr. Adolf von Baeyer und Professor Dr. Hans Freiherr von Pechmann für das rege Interesse, welches sie meinen Studien stets geschenkt, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Verbindungen des Titans hatten seit längerer Zeit ein eingehenderes Studium nicht mehr erfahren, als vor einigen Jahren Otto von der Pfordten[1]) eine grössere Untersuchung über Titan unternahm. Es gelang ihm, die drei möglichen Sulfide des Titans darzustellen, indem er ausser dem schon bekannten TiS_2 auch Ti_2S_3 und TiS erhielt; daran schlossen sich eine Reihe von Beobachtungen über die niedrigste Verbindungsstufe des Titans und ihre Beständigkeit in Lösungen. Das neue Resultat seiner Arbeit war im allgemeinen, dass die niederen Verbindungen des Titans keineswegs ausnahmslos eine grosse Unbeständigkeit zeigen, sondern speziell die dem Monoxyd entsprechende Verbindungsstufe sehr gut charakterisirt ist. Diese Versuche lenkten die Aufmerksamkeit auf's neue auf die niederen Verbindungsstufen des Titans und liessen noch eine Reihe von Fragen und Versuchen offen, welche auf diesem Gebiet zu lösen waren.

Ein besonderes Interesse verdient die Frage nach der Constitution des Titaneisens, eines längst bekannten und häufig analysirten Minerals. Zwei Ansichten, welche eine Reihe von Vertretern gefunden haben, stehen sich hier seit längerer Zeit gegenüber. Die eine fasst das Mineral als titansaures Eisenoxydul

[1]) Annal. d. Chem. 234, 257—299; 237, 201—235.

TiO_3Fe auf, die andere sieht darin ein Gemenge von zwei Sesquioxyden Fe_2O_3 und Ti_2O_3. Die Analysen können keine Entscheidung bringen, da beide Annahmen die gleiche Anzahl von Atomen ergeben und man das Mineral nur auf so gewaltsamem Wege (mittelst Aufschliessung oder Lösung) der Analyse zugänglich machen kann, dass eine Umlagerung der letztgenannten beiden Oxyde in die bei der Analyse stets auftretenden Oxyde TiO_2 und FeO angenommen werden kann. Da noch dazu das Mineral nie chemisch rein, sondern stets gemengt mit Eisenoxyden vorliegt, so muss die Entscheidung von anderweitigen Erwägungen erwartet werden. Zur Beantwortung der Frage sind zwei Gesichtspunkte möglich, der rein chemische und der mineralogische. Von letzterem aus würde man zu untersuchen haben, wie die Constitution des Titaneisens mit den Gesetzen des Isomorphismus in Einklang zu bringen ist und ob hier der zunächst natürlicheren Auffassung als TiO_3Fe erhebliche Schwierigkeiten entgegenständen. Ich habe lediglich den chemischen Standpunkt eingenommen und die mineralogische Seite der Frage gänzlich unberührt gelassen. Ich habe mir die Frage vorgelegt — gibt es chemische Anhaltspunkte für die Existenz eines Oxydes Ti_2O_3 in dem Minerale? — Der Nachweis desselben in dem so beständigen und unveränderlichen Mineral hätte, in Anbetracht der sonstigen leichten Oxydabilität der niederen Titanoxyde bedeutendes chemisches Interesse gehabt, besonders, wenn es vielleicht gelungen wäre, das Oxyd Ti_2O_3 daraus zu isoliren. Das Resultat meiner Versuche hat die Unmöglichkeit ergeben in dem Titaneisen Ti_2O_3 nachzuweisen oder aufzufinden und ich präcisire meine Ansicht über die Constitution des Titaneisens in folgende Sätze: Die Analyse ergibt als wesentliche Bestandtheile des Minerals Titansäure

und Eisenoxydul; vom chemischen Standpunkt hat man weder Ursache noch Berechtigung, statt dessen die Gegenwart von Titansesquioxyd und Eisenoxyd anzunehmen, da keine Reaction auf das Vorhandensein von $Ti_2 O_3$ schliessen lässt.

An diese Versuche schlossen sich naturgemäs andere an, welche die Darstellung wasserfreier niederer Oxyde des Titans, also das $Ti_2 O_3$ oder Ti O auf einem einfachen und sicheren Wege zum Ziele hatten. Bisher ist $Ti_2 O_3$, wie später erörtert wird, nur als Nebenprodukt bei einem sehr complicirten Prozess erhalten worden. Da Wasserstoff die Titansäure nur bis zu einem Zwischenoxyd $Ti_7 O_{12}$ [1]) reducirt, nicht einmal bis zu $Ti_2 O_3$, so musste an die Anwendung eines energischeren Reduktionsmittels gedacht werden; als solches gelangte der Dampf von metallischem Natrium zur Anwendung. Man konnte erwarten, dass sich aus Titansäure und Natrium eines jener niederen Oxyde neben Natriumoxyd bilden würde, welches letztere dann leicht mit Wasser zu entfernen wäre. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, dass sich zwar Titansesquioxyd $Ti_2 O_3$, gemengt mit etwas Monoxyd Ti O und unzersetzter Titansäure bildet, aber dass sich das Sesquioxyd mit dem entstehenden Natriumoxyd zu einer Verbindung vereinigt, der wahrscheinlich die Formel $Ti O_3 Na_3 = Ti_2 O_3 + 3 Na_2 O$ zukommt und welche mit den Aluminaten in Parallele zu setzen ist. Beim Behandeln mit Wasser wird diese Verbindung zersetzt und es entsteht Titansesquioxydhydrat $Ti(OH)_3$, welches sich noch während des Auswaschens mit grosser Leichtigkeit oxydirt und partiell Titansäurehydrat entstehen lässt. So kann ein einheitlicher Körper auf diesem Wege nicht erhalten werden.

---

[1]) Von der Pfordten, Annal. d. Chem. 237, 206.

An diese Reduktionsversuche schlossen sich solche auf nassem Wege an; es wurde hier constatirt, dass Titansäure von Zink und Säuren stets bis zum Sesquioxyd reducirt wird und die Permanganattitration bei Luftabschluss constante Zahlen liefert. Die früher erhaltenen verschiedenen Zahlen beruhen auf partieller Oxydation der Lösungen durch den Sauerstoff der Luft während der Titration.

Endlich schien eine frühere Beobachtung von Otto von der Pfordten[1]) noch einen neuen Weg zum Studium von Titanverbindungen zu eröffnen. Titantetrachlorid erzeugt beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure einen festen Körper, in welchem eine Titanchloridchlorwasserstoffsäure zu vermuthen nahe lag. Es ergab sich, dass ein solcher Körper nicht vorliegt; vielmehr wurden durch Veränderung der Bedingungen eine Reihe neuer Oxychloride erhalten, welche ich als Chloride der Titansäure zunächst beschreiben will.

Die Untersuchungen über das Titan, welche Otto von der Pfordten vor fünf Jahren begonnen hatte, haben mit diesen Versuchen einen vorläufigen Abschluss erreicht.

---

[1]) Annal. d. Chem. 237, 206.

I. Abschnitt.

Chloride der Titansäure.

In seinen „Untersuchungen über das Titan" hat von der Pfordten[1]) die Beobachtung mitgetheilt, dass sich durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Titantetrachlorid ein fester Körper bildet, welcher sich in überschüssiger Salzsäure auflöst. Nachdem in letzter Zeit bei dem derselben natürlichen Gruppe wie Titan angehörigem Zinn eine Verbindung von Zinnchlorid mit Chlorwasserstoff erhalten und als der Platinchloridchlorwasserstoffsäure analog erkannt worden war,[2]) erschien es von Interesse, zu untersuchen, ob auch das Titan eine solche Verbindung zu bilden im Stande sei; und es lag die Vermuthung nahe, dass dieselbe in jenem festen Körper vorläge. Aus diesem Grunde nahm ich das Studium der Einwirkung von Salzsäure auf Titanchlorid wieder auf, welche Versuche zu ganz unerwarteten Ergebnissen geführt haben. Man erhält nämlich keine Verbindung von Titanchlorid mit Chlorwasserstoff; eine solche scheint überhaupt nicht beständig zu sein. Gasförmige, trockene Salzsäure wirkt auf Titanchlorid gar nicht ein; auch beim Hindurchleiten solcher durch eine ätherische oder alkoholische Lösung von Titanchlorid wird kein Körper erhalten,

[1]) Annal. d. Chem. 237, 206.

[2]) R. Engel. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIX, 661 R; H. Seubert. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XX, 793.

der mehr Chlor enthielte als dieses. Bei Gegenwart von Wasser aber, d. h., wenn man mit concentrirter Salzsäure arbeitet, wirkt nur das Wasser ein und man erhält unter Entweichen von Chlorwasserstoff Verbindungen, welche weniger Chlor als das Titanchlorid, und an Stelle des Chlors Sauerstoff oder Hydroxylgruppen enthalten. Man kann also sagen, dass die concentrirte Salzsäure in diesem Falle wie ein in seiner Wirkung geschwächtes Wasser wirkt; der gelöste Chlorwasserstoff hindert nur den völligen Austritt des Chlors, wie er bei Einwirkung von reinem Wasser mit grosser Heftigkeit statthat.

Die entstehenden Körper besitzen leider sehr mangelhaft ausgeprägte physikalische Eigenschaften, zeigen keine Krystallisationsfähigkeit und über ihre Molekulargrösse kann mit Bestimmtheit nichts ausgesagt werden. Es ist möglich, dass dieselben in Wirklichkeit complicirte Anhydride darstellen, welche durch Zusammentritt mehrerer Moleküle entstanden gedacht werden können. Da wir jedoch Kriterien über diese Verhältnisse noch nicht besitzen, so erscheint es zweckmässiger diesen Körpern die einfachsten der Analyse entsprechenden Formeln zu geben, wie man dies in der anorganischen Chemie bei unbekannter Molekulargrösse zu thun pflegt.

Dann kann man am ungezwungensten annehmen, dass Chlor darin durch Hydroxylgruppen ersetzt ist, sodass man die Körper mit Titanchlorid in folgender Tabelle zusammenstellen:

$$Ti\,Cl_4$$
$$Ti\,Cl_3\,(OH)$$
$$Ti\,Cl_2\,(OH)_2$$
$$Ti\,Cl\,(OH)_3$$

und demgemäss als Chloride der Titansäure bezeichnen kann.

Das Trichlorid der Titansäure $TiCl_3OH$ wird leicht erhalten, wenn man die für seine Bildung berechneten Mengen Titanchlorid und Salzsäure auf einander einwirken lässt. Beim Zusammenbringen beider Flüssigkeiten muss man die grösste Vorsicht beobachten, da die Vereinigung unter äusserst heftiger Reaction vor sich geht. Nimmt man nur soviel Salzsäure, dass ihr Wassergehalt ein Molekül auf ein Molekül Titanchlorid beträgt, so vereinigen sich beide Flüssigkeiten zu einem festen Körper, dem Trichlorid nach der Gleichung:

$$TiCl_4 + H_2O = TiCl_3OH + HCl$$

Fügt man zu Titanchlorid allmählich concentrirte Salzsäure, so entsteht das Dichlorid $TiCl_2(OH)_2$ und dieses löst sich in der überschüssigen Salzsäure auf. Derselbe Körper entsteht aber auch, wenn man so wenig Salzsäure anwendet, dass noch etwas Titanchlorid, das sich durch Rauchen an der Luft kennzeichnet, unangegriffen bleibt. Auch wird er, wie später gezeigt wird, bei Einwirkung von möglichst wenig Wasser erhalten.

$$TiCl_4 + 2\,H_2O = TiCl_2(OH)_2 + 2\,HCl.$$

Sowol das Tri- als das Dichlorid der Titansäure zerfliessen an der Luft und bilden mit dem Wasserdampf das Monochlorid $TiCl(OH)_3$ unter gleichzeitigem Freiwerden von Salzsäuregas, welcher Vorgang in folgenden Gleichungen seinen Ausdruck findet:

$$TiCl_3OH + 2\,H_2O = TiCl(OH)_3 + 2\,HCl$$
$$TiCl_2(OH)_2 + H_2O = TiCl(OH)_3 + HCl.$$

Das Monochlorid verändert sich an der Luft nicht weiter. Erwärmt man es aber wochenlang auf dem Wasserbad, sodass der Wasserdampf zutreten kann, so verliert es reichlich Salzsäuregas.

Ist diese Reaction beendigt, so ist jedoch nicht, wie erwartet werden konnte, alles Chlor ausgetreten

und $Ti(OH)_4$ oder TiO_3H_2 entstanden, sondern ein Theil des Chlors ist noch in der Verbindung. Dieselbe ist in Wasser unlöslich. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure kann ihr das Chlor nicht entzogen werden, wol aber beim Schmelzen mit Alkalicarbonat. Es ist also jedenfalls nicht in Form eines der eben beschriebenen Körper vorhanden, die sämmtlich in Wasser löslich sind. Die analytischen Zahlen geben keinen Aufschluss über die Zusammensetzung. Titan steht zu Chlor in Verhältniss wie 3 zu 2, so dass sich die gefundenen Werthe durch die Formel $Ti_3O_4Cl_2(OH)_2$ ausdrücken lassen. Wahrscheinlicher ist jedoch die Gegenwart eines Oxychlorides zu vermuthen, wie Troost und Hautefeuille[1]) ein solches von der Formel $Ti_2O_3Cl_2$ dargestellt haben, gemengt mit wasserhaltiger Titansäure.

Trichlorid der Titansäure $Ti\begin{matrix}Cl_3\\OH\end{matrix}$.

Die Darstellung dieser Verbindung bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Nach der bereits oben angegebenen Weise trägt man ganz allmählich Titanchlorid, z. B. 15 gr. unter Umrühren in 2,2 ccm 36 pCt. Salzsäure. Es entsteht momentan unter starkem Aufblähen eine feste Verbindung, welche möglichst rasch im Vacuum untergebracht werden muss. Nach einigen Tagen ist der Körper von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit. Er stellt alsdann eine gelbe lockere Masse dar, welche in Wasser und Alkohol unter starkem Zischen löslich ist. Mit absolutem Aether behandelt, tritt unter ebenfalls heftiger Reaction zuerst Lösung ein; ein weiterer Zusatz desselben bewirkt aber die Ausscheidung eines weissen Körpers. An der Luft

[1]) Gmelin-Kraut II, 2, 20.

zerfliesst derselbe sofort, in Folge dessen es nicht gelungen ist, ihn zu isoliren. Wasserhaltiger Aether bewirkt Lösung, ein grösserer Zusatz desselben aber keine Fällung. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser geht das Titan quantitativ in dasselbe über und ist das Verhältniss in dieser Lösung ebenfalls 1 Ti : 3 Cl. Die wässrige Lösung ist ziemlich beständig, erst bei längerem Kochen scheidet sich Titansäure ab. Trocken erhitzt findet unter starkem Aufblähen Zersetzung zu Titansäure und Titanchlorid statt, ebenso in einem Strom von Chlorwasserstoff und Wasserstoff. An der Luft zieht der Körper begierig Wasser an und zerfliesst.

Wegen der heftigen Reaktion, mit welcher sich das Trichlorid der Titansäure in Wasser löst und dem dadurch bedingten theilweisen Entweichen von Salzsäuregas wurden die Analysen in der Weise ausgeführt, dass das Wägeröhrchen, welches die abgewogene Substanz enthielt, unter dem für die Fällung der Titansäure bestimmten ammoniakhaltigen Wasser geöffnet wurde.

Die Zahlen der Analysen sind folgende:

	Berechnet	Gefunden				
		I	II	III	IV	
Ti	27,99	28,27	27,95	27,96	27,99	pCt.
Cl	62,09	61,36	61,88	62,21	62,01	pCt.

Das Verhältniss von Titan zu Chlor in den vier Analysen ist:

I	II	III	IV
1 : 2,93	1 : 2,99	1 : 3,00	1 : 2,99

Dichlorid der Titansäure $Ti\begin{matrix}Cl_2\\(OH)_2\end{matrix}$.

Dasselbe wurde auf verschiedene Weise erhalten:

1) Nach der oben bereits erwähnten Methode, nämlich durch Eintragen von Titanchlorid in Salz-

säure, sodass ein geringer Ueberschuss der letzteren vorhanden ist. Es entsteht ein dicker Syrup, welcher nach circa vierwöchentlichem Stehen im Vacuum zu einer festen Masse, dem Dichlorid eindunstet.

2) Analog der Darstellung des Trichlorids der Titansäure durch Einwirkung berechneter Mengen, z. B. 15 gr. Titanchlorid auf 4,43 ccm 36 pCt. Salzsäure, sodass zwei Moleküle Wasser auf ein Molekül Titanchlorid reagiren. Unter blasigem Auftreiben entsteht auf diese Weise sofort die feste Verbindung in äusserst voluminöser Form. Die Oberfläche der Blasen hat ein glänzendes Aussehen.

3) Durch Eintragen von Titanchlorid in nicht überschüssiges gekühltes Wasser.

Zu diesem Zweck wurde in Wasser, welches durch Eis abgekühlt wurde, tropfenweise Titanchlorid eingetragen. Anfangs trat Vereinigung unter starkem Zischen ein, bei weiterem Zusatz von Titanchlorid mässigte sich die Reaction. Die Tropfen von Titanchlorid verschwanden immer langsamer. Schliesslich schwammen dieselben eine Zeit lang auf der Flüssigkeit, sanken dann unter und lösten sich nur noch sehr schwierig. Der letzte Tropfen Titanchlorid, welcher nicht mehr in Lösung ging, wurde wieder entfernt. Auf diese Weise wurde eine klare Lösung erhalten, welche im Vacuum nach zweimonatlichem Stehen eine feste compakte Masse hinterliess, deren Analyse dieselbe ebenfalls als das Dichlorid der Titansäure erwies.

Nach einer Angabe von Demoly[1]) soll auf diese Weise eine Verbindung $TiCl_4\,2\,H_2O$ resultiren, was demnach wol auf einem Irrthum beruht.

Die Reindarstellung des Dichlorids ist sehr erschwert durch seinen hygroskopischen Charakter und

[1]) Gmelin-Kraut II, 2, 26.

der hierdurch bedingten Zersetzung. Lässt man dasselbe auch nur kurze Zeit mit der Luft in Berührung, so entweicht Chlorwasserstoff und die Verbindung wird feucht; ja selbst im Exsiccator über Schwefelsäure zerfliesst sie allmählich, ist daher nur im Vacuum zu erhalten. In Folge dieser Eigenschaft erhält man stets Körper, welche noch Wasser einschliessen.

Das Dichlorid bildet eine sehr voluminöse, gelbe Masse, wenn es aus den berechneten Mengen Titanchlorid und Salzsäure entstanden, oder es ist glasartig, wenn es durch Verdunsten der Lösung von Titanchlorid in Salzsäure resultirte. Löslich ist es in Alkohol, ebenso in Aether. Aus letzterer Lösung wird auf Zusatz von viel absolutem Aether ein weisser Körper ausgefällt. Die Lösung in Wasser, welche ruhig von Statten geht, scheidet beim Kochen sofort Titansäure ab. Eine gleich rasche Zersetzung in Titansäure und Salzsäure erfährt die Verbindung bei starkem Erhitzen im trockenem Zustande, nach der Gleichung:

$$Ti\,Cl_2(OH)_2 = Ti\,O_2 + 2\,H\,Cl.$$

Analysen:

Dargestellt nach der 1. Methode:

	Berechnet für $Ti\,Cl_3(OH)_2$	Berechnet für $Ti\,Cl_3(OH)_2 + 1^1/_2\,H_2O$
Ti	31,37	26,66 pCt.
Cl	46,40	39,44 pCt.

	Gefunden I	II	III	IV	V
Ti	26,56	25,98	27,68	26,27	26,82 pCt.
Cl	39,82	36,34	39,55	39,10	39,62 pCt.

Das Verhältniss von Ti : Cl:

I	II	III	IV	V
1 : 2,02	1 : 2,07	1 : 1,93	1 : 2,01	1 : 1,99.

Dargestellt nach der 2. Methode:

	I	II	III
Ti	28,93	28,00	27,95 pCt.
Cl	45,74	42,13	42,07 pCt.

Das Verhältniss von Ti : Cl:

I	II	III
1 : 2,20	1 : 2,03	1 : 2,03.

Dargestellt nach der 3. Methode:

	I	II
Ti	26,84	26,84 pCt.
Cl	39,70	39,70 pCt

Das Verhältniss von Ti : Cl:

I	II
1 : 1,99	1 : 1,99 pCt

Die Mehrzahl der analysirten Körper schliesst demnach annähernd $1^1/_2$ Moleküle Wasser ein. In einer Portion wurde das Wasser bestimmt und folgendes Resultat erhalten:

Für den Körper $Ti\,Cl_2(OH)_2 + 1^1/_2$ Molekül H_2O ist

	Berechnet	Gefunden
TiO_2	44,44	44,74 pCt.
HCl	40,55	40,81 pCt.
H_2O	15,00	16,01 pCt.

Monochlorid der Titansäure $Ti\begin{matrix}Cl\\(OH)_3\end{matrix}$.

Dasselbe wird sowol aus dem Tri- als dem Dichlorid der Titansäure erhalten, wenn man diese Körper längere Zeit bei Zimmertemperatur der Einwirkung des Wasserdampfes an der Luft aussetzt.

Unter Entweichen von Salzsäuregas zerfliessen beide Verbindungen zuerst, gehen dann nach ungefähr einem Monat wieder in feste Form über. Dasselbe stellt aber noch nicht die wasserfreie Verbindung dar, sondern enthält noch wechselnde Mengen Wasser. Im Exsiccator über Schwefelsäure enthält es nach zweimonatlichem Liegen noch annähernd zwei Moleküle Wasser. Ein Molekül dieses Wassers verliert es nach vierzehn Tagen im Vacuum über Phosphorpentoxyd. Nach sehr langem Stehen in demselben entweicht auch das letzte

Molekül Wasser und es hinterbleibt der Körper $TiCl(OH)_3$. Bei einem einzigen Versuch resultirte der Körper in unzweifelhaft krystallisirten Formen, anscheinend hexagonalen Systems, jedoch sehr mangelhaft ausgebildet. Es konnte mit demselben nur eine Titanbestimmung ausgeführt werden, welche 27,94 pCt. Ti ergab, also ungefähr der nachher zu besprechenden Formel $TiCl(OH)_3 + 2H_2O$ entsprach.

Merz[1]) hat durch Zerfliessenlassen von Titanchlorid an der Luft ebenfalls einen Körper von ungefähr derselben Zusammensetzung erhalten, ohne seine wahre Natur zu erkennen. Er gelangte nicht zu der wasserfreien Verbindung. Er liess sein Präparat mehrere Monate über Kalk stehen und erzielte auf diese Weise schliesslich einen Körper, welcher schon theilweise zersetzt war und das Verhältniss 1,17 Titan zu 1 Chlor zeigte (36,04 pCt. Titan; 22,76 pCt. Chlor).

Das Monochlorid der Titansäure ist weiss. Es unterscheidet sich wesentlich von den vorhergehenden. Denn es ist absolut luftbeständig und löst sich viel schwieriger in Wasser. Bei der wasserfreien Verbindung ist sogar zur Darstellung einer völlig klaren Lösung der Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure erforderlich. Diese Lösung scheidet beim Kochen Titansäure in gelatinöser Form aus. Ferner ist es charakterisirt durch die Unlöslichkeit in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich sofort in Titansäure und Salzsäure nach der Formel:

$$TiCl(OH)_3 = TiO_2 + HCl + H_2O.$$

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

		Berechnet für	
$TiCl(OH)_3$		$TiCl(OH)_3 + H_2O$	$TiCl(OH)_3 + 2H_2O$
Ti	35,68	31,47	28,15 pCt.
Cl	26,39	23,27	20,82 pCt.

[1]) Gmelin-Kraut, II, 2, 20.

Gefunden:

1) An der Luft getrocknet:

	I	II	III	IV	V	
Ti	26,69	27,20	26,69	26,95	27,06	pCt.
Cl	23,13	19,64	21,61	—	—	pCt.

Verhältniss von Ti : Cl:

I	II	III
1 : 1,17	1,02 : 1	1 : 1,09

2) Ueber Schwefelsäure getrocknet:

	I	II	III	
Ti	27,53	27,89	27,97	pCt.
Cl	20,55	21,22	—	pCt.

Verhältniss von Ti : Cl:

I	II
1 : 1,00	1 : 1,02.

3) Nach vierzehntägigem Stehen im Vacuum:

	I	II	III	
Ti	31,52	31,20	30,92	pCt.
Cl	23,37	23,25	—	pCt.

Verhältniss von Ti : Cl:

I	II
1 : 1,00	1 : 1,00.

4) Nach dreimonatlichem Liegen im Vacuum:

	I	II	III	IV	
Ti	35,33	35,59	35,64	35,46	pCt.
Cl	26,06	26,32	26,09	—	pCt.

Verhältniss von Ti : Cl:

I	II	III
1 : 1,00	1 : 1,00	1 : 1,00

Zwei Wasserbestimmungen wurden ausgeführt mit dem Körper $Ti\,Cl\,(OH)_3 + H_2O$ und folgende Zahlen ermittelt:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
TiO_2	52,45	52,58	52,58 pCt.
HCl	23,94	24,02	24,02 pCt.
H_2O	23,60	23,52	23,44 pCt.

Constitution der Chloride.

Die Entstehungsweise und die sonstigen Eigenschaften der im vorhergehenden beschriebenen drei Chloride berechtigen zu der Annahme, dass ihnen die gegebene Constitution zukommt und dass sie nicht etwa als Verbindungen der Titansäure mit Salzsäure aufzufassen sind.

Für den Körper $Ti Cl_3 OH$ wäre als andere Formel nur noch $Ti Cl_2 O + H Cl$ denkbar, was von vornherein ganz unwahrscheinlich ist. Er zersetzt sich ferner, in einem Strom von trockenem Salzsäuregas geglüht, unter der Bildung von Titanchlorid, nach der Gleichung:

$$2 Ti Cl_3 OH = Ti Cl_4 + Ti O_2 + 2 H Cl.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet er beim Glühen an der Luft und im Wasserstoffstrome, im letzteren Falle abgesehen von der reducirenden Wirkung des Wasserstoffs.

Die Verbindung $Ti Cl_2 (OH)_2$ könnte man sich auch als $Ti O_2 + 2 H Cl$ denken, doch ist alsdann der Uebergang in $Ti Cl (OH)_3$, welches sonst nur als $Ti O_2$, $H Cl$, $H_2 O$ betrachtet werden könnte, jedenfalls viel unwahrscheinlicher als bei meiner Annahme.

Um das Verhalten des Dichlorides mit dem einer salzsauren Titansäure zu vergleichen, wurde ein Präparat dargestellt, welches wol sicher als letztere anzusprechen ist.

Es wurde zu diesem Zwecke unter Eisabkühlung gefällte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Titansäure in der Kälte mit concentrirter Salzsäure stehen gelassen, sodass erstere bedeutend im Ueberschuss war. Nach einigen Tagen wurde nunmehr die über der noch ungelösten Titansäure stehende völlig klare und gesättigte Lösung abgegossen. Aus derselben restirte im Vacuum schon nach ganz kurzer Zeit ein fester weisser, in Wasser löslicher Körper, dessen Analyse

das Verhältniss 1 Titan zu 1,47 Chlor ergab, also kein bestimmtes Verhältniss zeigte.

Zum Vergleich dieser salzsauren Titansäure mit dem Dichlorid diente deren Verhalten gegen Aether. Versetzt man nämlich die concentrirte Lösung des Dichlorides mit einigen Tropfen absoluten Aethers, so entsteht eine völlig klare gelbliche Lösung. Bei weiterem Aetherzusatz scheidet sich sofort ein weisses Pulver aus und die überstehende Lösung ist alsdann farblos. Wasser löst dieses ausgeschiedene Pulver farblos auf. Wendet man anstatt des absoluten Aethers wasserhaltigen an, so beobachtet man unter der klaren Aetherschicht eine schwere dunkelrothgelbe Flüssigkeit, welche trübe erscheint durch die Suspension eines weissen Pulvers. Auf Wasserzusatz wird dieselbe klar, behält aber die gelbe Farbe.

Die concentrirte Lösung der salzsauren Titansäure in ganz derselben Weise behandelt, vereinigt sich mit einigen Tropfen absoluten Aethers nicht zu einer homogenen Flüssigkeit; vielmehr sind deutlich zwei völlig farblose Schichten zu erkennen und selbst auf Zusatz von sehr viel absolutem Aether fällt kein weisses Pulver aus. Versetzt man dagegen die concentrirte Lösung der salzsauren Titansäure mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure, so trübt sich dieselbe. Fügt man nun etwas mehr Salzsäure zu, so tritt unter heftiger Erwärmung wiederum klare Lösung ein, und nunmehr verhält sich die Lösung wie die des Dichlorids. Es ist also anzunehmen, dass die concentrirte Salzsäure aus der Lösung von Titansäure in Salzsäure ein Oxychlorid zu erzeugen im Stande ist; vor der Einwirkung der concentrirten Salzsäure ist ein deutlicher Unterschied im Verhalten von Dichlorid und jener festen salzsauren Titansäure zu beobachten.

Der Körper $Ti\,Cl_3\,OH$ endlich verliert nicht ein-

mal auf dem Wasserbade alles Chlor, sondern es hinterbleibt ein Oxychlorid resp. Chlor, gebunden in Form einer in Wasser unlöslichen Verbindung. Dies erklärt sich leicht aus partieller Zersetzung von $TiCl(OH)_3$, wo noch ein Chlor mit Titan verbunden ist; während TiO_2, HCl, H_2O doch leicht alles Wasser und den Chlorwasserstoff verlieren müsste.

Die drei neuen Körper lassen sich, wie gesagt, am einfachsten in der angegebenen Weise auffassen. Dass man es hier, abgesehen von der Art der Bindung des Chlors, thatsächlich mit einheitlichen Substanzen und nicht etwa mit Gemengen zu thun hat, dafür sprechen ihre Eigenschaften und Darstellungsweisen. Nur der eine Körper $TiCl_3OH$ wurde lediglich mittelst berechneter Mengen erhalten, die anderen beiden entstehen auch bei wechselnden Mengenverhältnissen der beiden Componenten. Aber auch bei TiClOH vereinigen sich zwei Flüssigkeiten glatt zu einem festen Körper, ohne dass ein Ueberschuss der einen constatirt werden könnte. Eine Beimengung von Titansäure kann ohnehin nicht angenommen werden, da sich alle drei Körper klar in Wasser lösen, worin Titansäure unlöslich ist. Endlich wurde das Verhältniss von Titan zu Chlor in jedem einzelnen Falle von Anfang an constant und scharf gefunden, auch solange noch Wasser anhaftet; somit dürfen diese Chloride der Titansäure wol als chemische Individuen betrachtet werden.

Eine derartige Reihe von Körpern, in denen wahrscheinlich Hydroxylgruppen an die Stelle einzelner Chloratome getreten sind, ist in der anorganischen Chemie, trotz der zahlreichen bekannten Oxychloride, noch nicht beobachtet worden. Es ist möglich, dass man beim Silicium, dem nächsten Analogon des Titans, durch Einwirkung von Salzsäure auf Siliciumchlorid ähnliche Körper wird erhalten können.

II. Abschnitt.

Reduktion auf nassem Wege.

Der gewöhnlichste Weg, um zu Lösungen niederer Verbindungsstufen aus den höheren bekannten zu gelangen, ist die Reduktion letzterer mit Zink und Säuren. Dieses Mittel ist auch schon vor längerer Zeit beim Titan angewendet worden.

Fuchs[1]) erhielt durch Kochen von Titansäure mit Salzsäure und Kupfer oder Silber eine violette Lösung, in welcher er ohne weitere Zahlenangaben das Sesquioxyd annahm. Die Reduktion von Titansäure mit Zink und Salzsäure schlug Pisani[2]) zur quantitativen Scheidung und Bestimmung des Titans vor. Allein Rammelsberg[3]) gab an, dass die violette, aus Titansäurelösungen durch Zink zu erhaltende Lösung, nur ein Zwischenoxyd, dem er die Formel $Ti_3 O_5$ übereinstimmend mit Deville's fester blauer Substanz gab, enthalte. Dagegen gab ihm die grüne aus Kaliumtitanfluorid mit Zink und Salzsäure erhaltene Lösung auf Reduktion zu Sesquioxyd stimmende Zahlen. Daraus geht hervor, dass man jedenfalls die Pisani'sche Methode ohne genaue Prüfung der Verhältnisse nicht anwenden kann; nicht klar bleibt, welche Farbe

[1]) Annal. chem. 46, 319.
[2]) Comptes rend. 59, 301.
[3]) Jahresberieht für 1874, 280.

den Sesquioxydlösungen zukommt. Auch von der Pfordten[1]) hat diese Reduktion nicht spezieller studirt, sondern seine Versuche beziehen sich auf die Reduktion mit Natriumamalgam, welche zur Anstellung von Reaktionen geeignete Lösungen ergibt, sich jedoch nicht zu quantitativen Versuchen eignet. Somit erschien das erneute Aufnehmen von Reduktionsversuchen mit Zink von Interesse, auch in Hinblick auf ein etwaiges abweichendes Verhalten der Lösungen meiner Chloride und solcher der Titansäure.

Es wurden deshalb Reduktionsversuche angestellt mit

1) Lösung von Trichlorid $TiCl_3OH$.
2) „ „ Titansäure in Salzsäure.
3) „ „ „ „ Schwefelsäure.
4) „ „ Kaliumfluotitanat.

Die Reduktion wurde in der bekannten Weise in einem mit einem Bunsen'schen Ventil verschlossenen Kölbchen ausgeführt und hiernach, um den Zutritt der Luft während der titrimetrischen Operation gänzlich zu vermeiden, nach der von Zimmermann[2]) bei Chrom- und Uranverbindungen angewendeten Methode, der Inhalt des Kölbchens in überschüssige Permanganatlösung eingetragen. Sodann wurde überschüssige Ferroammoniumsulfatlösung zugegeben und dieser Ueberschuss mit Permanganat

---

[1]) Annal. chem. 237, 225.

[2]) Annal. chem. 213, 304. — Dieses Verfahren hat, wie es scheint, nicht genügend allgemeine Beachtung gefunden; so dürfte die von Raschig und Benas (Annal. chem 228, 8) behandelte Frage nach den bei der Reduktion von Kupfer- und Zinnverbindungen entstehenden Verbindungsstufen mit Sicherheit nur durch Anwendung des Zimmermann'schen Verfahrens zu entscheiden sein. Nur durch dasselbe lässt sich erkennen, wie weit der Einfluss der zutretenden Luft reicht, und ob man nicht bei Luftabschluss auf die Oxyde Cu_2O und SnO stimmende Zahlen erhält.

zurücktitrirt. Die Titration der salzsauren Lösungen wurde nach der Zimmermann'schen Methode[1]) unter Zusatz von Manganosulfat ausgeführt.

Bei dem Trichlorid, der salzsauren Titansäure und dem Kaliumfluotitanat ist das Gelingen der Reduktion nicht abhängig von der Temperatur; denn sowol in der Siedehitze als auch in der Kälte reducirt, wurden die gleichen Zahlen erhalten. Bei der schwefelsauren Lösung aber ist die Temperatur von Belang. Lässt man Zink auf die schwefelsaure Lösung einwirken, so reicht die sich hierbei erzeugende Wärme hin, um einen Theil der Titansäure auszuscheiden, welche alsdann nicht mehr weiter angegriffen wird. Die Versuche 1 und 2 in nachstehender Tabelle No. I sind auf diese Weise ausgeführt und in Folge dessen zu niedrige Zahlen gefunden worden. Bei Versuch 3 wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch noch mehr Titansäure ausgeschieden wurde, welche dann nicht mehr in Reaktion trat. Kühlt man aber während der ganzen Operation mit Eis, so bleibt die Lösung völlig klar, und nunmehr beweisen die gefundenen Zahlen für die Sauerstoffaufnahme, dass ebenfalls die Reduktion bis zur Sesquioxydstufe vor sich gegangen ist.

Anschliessend an diese Versuche wurden einige Reduktionsprodukte direkt an der Luft mit Permanganat titrirt. Die sehr variirenden Zahlen finden sich in nachstehender Tabelle No. II zusammengestellt.

Die dem Eisengehalt des Zinks entsprechende geringe Menge ccm Permanganat ist jedesmal von der Gesammtmenge abgezogen.

Tabelle I.

1 ccm $KMnO_4$ = 0,000258 Sauerstoff.
1 ccm Ferroammoniumsulfat = 0,000799 Sauerstoff.
1 ccm Ferroammoniumsulfat = 3,10 ccm $KMnO_4$.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 779.

Versuche	Substanzmenge	Gesammtmenge von $KMnO_4$	Ferroammoniumsulfat in ccm = $KMnO_4$ in ccm	Verbrauchte $KMnO_4$ in ccm	Procente Sauerstoff
		I. Trichlorid $TiCl_3OH$.			
1	0,3833	100	9,8 = 30,38	69,62	16,74
2	0,2206	117,5	25 = 77,5	40	16,68
3	0,2650	125,5	25 = 77,5	48	16,58
		II. Salzsaure Titansäurelösung (0,6320 in 100 ccm).			
1	0,1580 TiO_2	137,5	25 = 77,5	60	16,25
2	„ „	138,5	25 = 77,5	61	16,56
3	„ „	137,0	25 = 77,5	59,5	16,10
		III. Schwefelsaure Titansäurelösung (0,4240 in 100 ccm).			
1	0,1060 TiO_2	53,2	5 = 15,5	37,7	15,30
2	„ „	54,4	5 = 15,5	38,9	15,84
3	„ „	51,1	5 = 15,5	35,6	14,45
4	„ „	104,7	20 = 63,4	41,3	16,69
5	„ „	104,5	20 = 63,4	41,1	16,54
		IV. Kaliumfluotitanat $TiF_6K_2 . H_2O$.			
1	0,2798	111,0	25 = 77,5	33,5	16,60
2	„	111,1	25 = 77,5	33,6	16,64
3	„	111,1	25 = 77,5	33,6	16,64

Berechnet ist eine Sauerstoffaufnahme von 16,66 pCt.

Tabelle II.

1 ccm $KMnO_4$ = 0,000252 Sauerstoff.

Versuche	Substanzmenge	Verbrauchte $KMnO_4$ in ccm	Procente Sauerstoff
	I. Salzsaure Titansäurelösung.		
1	0,1580 TiO_2	59,1	15,71
	II. Schwefelsaure Titansäurelösung.		
1	0,1060 TiO_2	28,6	11,11
2	„ „	24,5	9,74
3	„ „	21,8	8,64
	III. Kaliumfluotitanat.		
1	0,2798	34,4	16,64

Berechnet ist eine Sauerstoffaufnahme von 16,66 pCt.

Es sind somit die Resultate Rammelsbergs in sofern bestätigt, als beim Titriren an der Luft sich thatsächlich bei den Lösungen von Titansäure in Schwefelsäure eine geringere Reduktionszahl ergibt, woraus man auf Entstehung eines Zwischenoxydes schliessen könnte, wenn nicht bei Luftabschluss aus sämmtlichen angeführten Lösungen Sesquioxyd und darauf stimmende Zahlen erhalten würden. Da Rammelsberg das Verfahren des Eintragens in überschüssiges Permanganat, sowie die Titration in salzsaurer Lösung mit Manganosulfat nicht kannte, so sind seine Resultate und Schlüsse vollkommen begreiflich. Nach meinen Versuchen ist jedoch beim Titan kein Unterschied zwischen salz- und schwefelsaurer Lösung bezüglich der entstehenden Reduktionsstufe, sondern nur bezüglich der Ausscheidung von Titansäure und der nachherigen leichteren Oxydation an der Luft.

Die Sesquioxydstufe des Titans kann demnach ferner, je nach ihrer Entstehungsweise in Lösung grüne oder violette Farbe besitzen. Am beständigsten sind jedenfalls die grünen Lösungen; denn an der Luft titrirt geben sie dieselben Zahlen, wie bei Luftabschluss.

Titansäure wird von Zink und Säuren also unter allen Umständen zu Sesquioxyd reducirt; eine $Ti_3 O_5$ oder $Ti_7 O_{12}$ enthaltende violette Lösung entsteht dabei nicht. Das feste blaue Oxyd $Ti_7 O_{12}$ [1]) hat sonach unter den Lösungen kein Analogon.

Man könnte also Titan unter allen Umständen auch auf nassanalytischem Wege durch Reduktion mit Zink und nachfolgende Permanganattitration bestimmen; die Bedingungen zu einer solchen Methode sind

[1]) von der Pfordten, Annal. chem. 237, 230.

aus dem mitgetheilten ersichtlich. Allein eine solche ist für das Titan, wie auch Classen[1]) mit Recht hervorhebt, von geringem Interesse, da man wol unter allen Umständen die gewichtsanalytische Bestimmung vorziehen wird.

[1]) Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, 6. Aufl., herausgeg. von A. Classen, S. 254.

III. Abschnitt.

Reduktion mit Natrium.

Von wasserfreien Oxyden des Titans sind ausser der Titansäure TiO_2 nur noch zwei Körper bekannt. Der eine ist die tiefblaue Verbindung Ti_7O_{12}, welcher von früheren Autoren die Formel Ti_3O_5 zugeschrieben wurde, während ihr von der Pfordten obige Zusammensetzung zuschreibt. Man erhält sie durch Re-Reduktion der Titansäure mit Wasserstoff und es entsteht nicht, wie früher angenommen wurde Titansesquioxyd, wie von der Pfordten[1]) ausführlich erörterte. Für das Sesquioxyd Ti_2O_3 bleibt sonach nur die Bildungsweise von Friedel und Guérin[2]) übrig, welche dasselbe erhalten haben durch Ueberleiten von Titantetrachloriddampf und Wasserstoff über Titansäure bei sehr hoher Temperatur.

Wiederholt wurde diese Darstellungsmethode bisher noch nicht; man muss, um hierbei die Entstehung des Sesquioxydes zu erklären, die Annahme machen, dass das aus der Einwirkung von Wasserstoff auf Titansäure resultirende Wasser einen Theil des aus Wasserstoff und Tetrachlorid entstehenden Trichlorides in Sesquioxyd verwandelt. Als Darstellungsmethode lässt sich diese Angabe kaum betrachten; denn es ent-

[1]) Annal. chem. 237, 230–232.

[2]) Annal. chim. phys. (5) 8, 24.

stehen bei dieser Reaktion drei feste Körper, Titantrichlorid, Titanoxychlorid und Titansesquioxyd, welche mit Sicherheit nur schwer getrennt werden können, da die beiden letzten in Wasser unlöslich sind. Man findet sie in verschiedenen Theilen der Röhre angelagert und ist darauf angewiesen, sie mechanisch von einander zu trennen. Es lag demnach der Wunsch nahe, für das Sesquioxyd Ti_2O_3 eine geeignetere Darstellungsmethode aufzufinden; andererseits konnte man annehmen, dass sich vielleicht auch TiO würde erhalten lassen. Da Wasserstoff in so geringem Maasse reducirend wirkt und nur ein zwischen TiO_2 und Ti_2O_3 stehendes intermediäres Oxyd erzeugt, so musste zu einem energischerem Reduktionsmittel gegriffen werden. Als solches wendete ich dampfförmiges Natrium an, welches in einer Wasserstoffatmosphäre mit der Titansäure in Reaktion trat.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Der zur Verwendung kommende Wasserstoff wurde zur vollständigen Reinigung geleitet durch 1) Natronlauge, 1) Permanganatlösung, 3) concentrirte Schwefelsäure, 4) über glühende Kupferspiralen, 5) concentrirte Schwefelsäure und 6) eine 40 ctm lange Phosphorpentoxydschicht. Zur Aufnahme des Natriums sowol, als der zur Reduktion gelangenden Substanz dienten nicht gelötete Eisenschiffchen, welche vor dem Versuch durch Glühen im Wasserstoffstrom reducirt wurden und sich in einer Verbrennungsröhre befanden. Zuerst angewendete Porzellanschiffchen zerbröckelten nach der Operation und verunreinigten so das Präparat. Nachdem durch einstündiges Durchleiten von Wasserstoff der Apparat gänzlich von Luft befreit war, wurde in die Verbrennungsröhre das Schiffchen mit Natrium, welches vorher von den äusseren Oxydschichten be-

freit war,[1]) eingeschoben und nun geglüht bis das Natrium zu einer silberhellen Flüssigkeit geschmolzen war. Sodann wurde wieder erkalten lassen und nun wurde das andere Eisenschiffchen mit der zu reducirenden Substanz ebenfalls in die Röhre gebracht, sodass dasselbe direkt an das Natriumschiffchen reichte. Es wurde nun anfangs gelinde erhitzt, bald die Temperatur bis zur Rothglut gesteigert, und darin zwei Stunden lang erhalten. Fast die ganze Röhre wird während dieser Zeit durch das verdampfende Natrium schwarz. Alsdann wurde allmählich erkalten lassen. Dabei zeigte es sich, dass man noch gut zwei Stunden bei bereits völlig erkalteter Röhre das Reduktionsprodukt in der Wasserstoffatmosphäre liegen lassen muss, da dasselbe bei kürzerer Einwirkung des Wasserstoffs an die Luft gebracht, sofort verglimmt. Meist hat man nun noch mit dem Uebelstande zu kämpfen, dass das Eisenschiffchen in der Röhre festgebacken ist, welcher Umstand ein Zerschlagen der Röhre nöthig macht, wobei leicht Glassplitterchen in das Reduktionsprodukt gelangen. Aus der Röhre herausgebracht, wurde das Schiffchen mit Inhalt rasch unter Alkohol gebracht und sodann auf dem Filter, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

Die so erhaltene Substanz war von schwarzgrauem Aussehen, nahm beim Glühen an der Luft ab und zeigte einen Wassergehalt an. Bei den verschiedenen Reduktionsprodukten waren diese Verhältnisse nicht gleich, was durch nachstehende Zahlen ersichtlich ist:

---

[1]) Scheint dies unnöthig, so kann man auch beide Substanzen in einem Schiffchen zur Reaktion bringen; das Ergebniss ist dasselbe, als wenn Titansäure nur mit Natriumdampf in Berührung kommt.

	Abnahme	Wasser
I	2,14	4,93 pCt.
II	5,28	2,58 pCt.

Das Wasser entweicht erst zwischen 100 und 200 Grad. Bis zu 100 Grad behält die Substanz constantes Gewicht.

In verdünnten Säuren ist dieses Präparat unlöslich; in concentrirter Schwefelsäure löst sich fast alles mit brauner Farbe auf, welche Lösung die von von der Pfordten[1]) gefundene Rhodanreaktion[2]) gibt. Um das Ti O behufs titrimetischer Bestimmung in Lösung zu bringen, wurde die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und auch mit Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohr in einer Kohlensäureatmosphäre erhitzt. Es trat aber jedesmal Oxydation zu Titansäure ein.

Wurde das Präparat nach dem Liegen unter Alkohol mit Wasser gewaschen, so wurden folgende Zahlen erhalten:

	Abnahme beim Glühen an der Luft	Wasser
I	2,85	— pCt.
II	3,23	11,03 pCt.
III	1,85	9,70 pCt.

Von dem Gedanken ausgehend, dass wenn man statt Titansäure das eine meiner Chloride, nämlich das am wenigsten Sauerstoff enthaltende $TiCl_3OH$ anwendet, die Reaktion vielleicht eine andere sein würde, liess ich Natrium auch auf diesen Körper einwirken. Da hier mit dem Titan nur ein Sauerstoffatom verbunden ist, so liess sich die Entstehung von Ti O in reinem Zustande erwarten. Da sich aus dem Chlor Chlornatrium bildet, so musste hier stets mit Wasser gewaschen werden. Dabei liess sich alles Chlor entfernen, das

[1]) Annal. chem. 237, 221.

[2]) Eine Verwechslung mit der Eisenreaktion ist bei direktem Vergleich nicht möglich; Eisen gibt eine rothe, Titanmonoxyd eine rein braune Farbe.

zurückbleibende schwarze Produkt ergab jedoch ganz ähnliche Verhältnisse, wie das aus Titansäure erhaltene:

	Abnahme beim Glühen an der Luft	Wasser
I	2,49	17,10 pCt.
II	3,18	10,06 »
III	3,08	15,10 »

Um einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu gewinnen, wurde versucht, das überschüssige Natrium nicht durch Auswaschen an der Luft zu entfernen, da der Verdacht nahe lag, die entstandenen Körper könnten durch den Luftzutritt während der lange dauernden Operation des Auswaschens verändert resp. oxydirt werden. Es wurde daher das überschüssige Natrium, nach dem raschen Ueberführen des Schiffchens in eine neue Röhre, im Wasserstoffstrom abdestillirt. Das so im Schiffchen zurückbleibende Produkt zeigte folgendes Verhalten:

Beim Glühen an der Luft nahm dasselbe nicht, wie die gewaschenen Produkte, an Gewicht ab, sondern es zeigte eine geringe Gewichtszunahme.

	Zunahme beim Glühen an der Luft
I	1,20 pCt.
II	3,00 »
III	3,25 »

In dem beim Glühen entstehenden Gemenge von Titansäure und Natriumoxyd wurde das Verhältniss von Titan und Natrium bestimmt und gefunden: 1 Na : 1,90 Ti.

Das auffälligste ist das Verhalten dieses nicht ausgewaschenen Produktes gegen verdünnte Säuren. Hierbei geht ein Theil des Titans unter violetter Färbung der Flüssigkeit in Lösung; der Rückstand ist schwarz.

Dieses ursprüngliche Produkt ist demnach ein Gemenge zweier Substanzen; einer, welche in verdünnten Säuren löslich ist, und einer unlöslichen. Von ersterer

konnte lediglich das Verhältniss von Titan zu Natrium bestimmt werden, wie es in der violetten Lösung vorhanden war. Nach Oxydation derselben mit wenig Bromwasser wurden folgende Zahlen gefunden:

	I	II
Ti	13,76	14,37 pCt.
Na	19,90	19,40 »

Verhältniss von Ti zu Na:

I	II
1 : 3,01	1 : 2,85

Der schwarze Rückstand zeigte beim Glühen eine Gewichtszunahme von:

I	2,34 pCt.
II	3,11 »

Es frägt sich nun, wie die hier vorliegenden Thatsachen am besten interpretirt werden können. Die wahrscheinlichste Erklärung der complicirten Beobachtungen scheint mir folgende:

Jedenfalls entsteht bei der Reduktion zwischen Titansäure und Natrium kein einfaches Oxyd Ti_2O_3 oder TiO, das man durch Auswaschen auf einfache Weise rein erhalten könnte. Wahrscheinlich entsteht eine Verbindung von Titansesquioxyd mit Natriumoxyd, welche den Aluminaten (Verbindungen des Al_2O_3 mit Basen) an die Seite zu setzen wäre. Dieses ist in verdünnter Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich; und es besitzt wohl die Formel TiO_3Na_3, da in der Lösung ein Verhältniss von 1 Ti zu 3 Na gefunden wurde. Die violette Farbe ist bekanntlich für die Sesquioxydstufe charakteristisch.

Ausserdem entsteht noch TiO, dessen Gegenwart die Rhodanreaktion anzeigt. Endlich ist es wahrscheinlich, dass ein Theil der Titansäure unvollkommen angegriffen und nur wenig reducirt wird, in Folge Umhüllung durch die Reduktionsprodukte. Diese an-

reducirte Titansäure würde bei dem gebildeten Ti O zurückbleiben und so bewirken, dass der Rückstand nach dem Ausziehen des $Ti O_3 Na_3$ nicht die für Ti O berechnete Sauerstoffzunahme beim Glühen zeigt, sondern eine geringere. Wäscht man nun mit Alkohol oder Wasser, so wird das $Ti O_3 Na_3$ im ersteren Falle schwierig, im letzteren leicht zerlegt, und Natriumhydroxyd geht in Lösung, während Titansesquihydroxyd entsteht, nach der Gleichung:

$$2\ Ti O_3 Na_3 + 3\ H_2 O = 2\ Ti(OH)_3 + 3\ Na_2 O$$

Dieses Hydroxyd ist, wie man bei seiner Darstellung aus Titansesquioxydlösungen beobachten kann, sehr leicht oxydabel [1]), indem unter Wasserstoffentwicklung Titansäure entsteht. Thatsächlich beobachtet man auch beim Auswaschen meiner Produkte mit Alkohol oder Wasser ein Aufsteigen kleiner Gasbläschen. Völlig wird dasselbe nicht oxydirt, vielmehr enthält das ausgewaschene und getrocknete Produkt neben viel $Ti O_2$ noch etwas $Ti(OH)_3$. Es muss daher beim Glühen an der Luft etwas abnehmen, jedoch nicht soviel, als für reines $Ti(OH)_3$ berechnet wäre, was auch stets der Fall ist. Auch der Gehalt an Wasser entspricht dieser Annahme. Ausserdem ist ja in dem Produkt noch Ti O enthalten, welches beim Glühen zunimmt und so die Zahlenresultate beeinflusst.

Sind diese Erwägungen richtig, so ist das Resultat dieser schwierigen Versuche die interessante Thatsache, dass sich Titansesquioxyd mit Basen (Natriumoxyd) zu Verbindungen vereinigen kann, welche durch Wasser rasch, durch Alkohol langsam zersetzt werden, indem Wasserstoff an Stelle des Natriums tritt und Hydroxyd entsteht.

Eine wesentliche Stütze für die Annahme einer

---

[1]) cfr. von der Pfordten, Annal. chem. 237, 226.

Verbindung $Ti O_3 Na_3$ bietet das Studium der Einwirkung von Natrium auf Titaneisen [1]). Reducirt man nämlich letzteres in derselben Weise mit Natrium, so erhält man nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol ein in verdünnten Säuren vollkommen mit violetter Farbe lösliches Präparat. In dieser Lösung stellt sich nach zwei Analysen ungefähr das Verhältniss:

$$Ti : Fe : Na : O = 1 : 1^1/_2 : 1 : 3.$$

Die bei der Lösung dieses Produktes zu bemerkende ziemlich starke Wasserstoffentwicklung lässt sich wohl auf beigemengtes überschüssiges Eisen zurückführen. Um dies zu ermitteln, wurde der entweichende Wasserstoff quantitativ bestimmt, wobei es sich zeigte, dass derselbe etwa einem halben Molekül Eisen entsprach. Da aber durch die Analyse $1^1/_2$ Moleküle Eisen gefunden wurden, so wird jedenfalls ein Molekül Eisen mit Titan in Verbindung sein, und es dürfte alsdann wohl angenommen werden, dass hier eine Verbindung von Titansesquioxyd mit Eisen und Natrium vorliegt. Die analytischen Zahlen kann ich somit in folgender Formel ausdrücken:

$$Ti O_3 Na Fe + \text{beigemengtes } ^1/_2 Fe.$$

Für eine derartige, den Aluminaten entsprechende Bindung spricht auch der Umstand, dass das Präparat, nachdem das Alkali durch absoluten Alkohol ausgewaschen ist, mit demselben, auch nach längerem Stehen, keine alkalische Reaktion mehr zeigt. Auf Wasserzusatz aber tritt sofort wieder stark alkalische Reaktion und Zersetzung ein, wobei der Körper seine Löslichkeit in verdünnten Säuren theilweise einbüsst.

Dass das aus Titansäure mit Natrium entstehende Produkt nur theilweise, das aus Titaneisen ge-

[1]) Aus einem künstlichen Gemenge von Titansäure und Eisenoxyd, in der Zusammensetzung des Titaneisens entsprechenden Mengen, wird dieselbe Verbindung erhalten.

wonnene völlig in verdünnter Schwefelsäure löslich ist, erscheint leicht begreiflich. Titansäure und Titansesquioxyd sind sicher unlöslich in verdünnten Säuren; von dem in reinem Zustande noch unbekannten Ti O, dessen Gegenwart ich vermuthe, ist dies höchst wahrscheinlich. Demnach kann nur eine Verbindung von $Ti_2 O_3$ mit Basen sich in verdünnter Säure lösen; zur Bildung einer solchen ist im Titaneisen genügend Basis (Fe O und $Na_2 O$) vorhanden, während bei Titansäure sich nur ein Theil mit dem durch Reduktion entstehenden Natriumoxyd verbinden kann, der andere anderweitig reducirt wird.

IV. Abschnitt.

Zur Constitution des Titaneisens.

Die erste Analyse eines Titaneisens wurde vor 90 Jahren von Klaproth ausgeführt. Es war dies der Menaccanit, dasselbe Mineral, welches Gregor vor dieser Zeit in einem magnetischen Eisensande von Menaccan gefunden und als Metallkalk unbekannter Natur bezeichnet hat. Später wendeten verschiedene Forscher ihre Aufmerksamkeit dem Titaneisen zu, wie Cordier, Vauquelin, Berthier, H. Rose, besonders aber beschäftigten sich mit der Untersuchung desselben Mosander und von Kobell.

Mosander[1]) versuchte zuerst die Oxyde des Eisens in verschiedenen Titaneisensorten durch Glühen im Wasserstoffstrome zu reduciren und aus ihrem Gewichtsverlust ihre relative Menge zu berechnen und durch verdünnte Salzsäure das reducirte Eisen von der Titansäure zu trennen. Auch von Kobell's Arbeiten befassen sich mit der Trennung der Eisenoxyde, welche er in der salzsauren Lösung des Titaneisens mit kohlensaurem Kalk ausführt.[2])

Nach dieser Zeit wurden noch von vielen Autoren Titaneisen von verschiedenen Fundorten analysirt, jedoch differiren stets ihre Zahlen.

---

[1]) Vetensk, Akad. Handb. 1829. Poggend. Annal, Bd. 19, 211

[2]) Poggend. Annal, Bd. 14, 499.

Ueber die Constitution des Titaneisens sind zwei Ansichten ausgesprochen, wie ich bereits in der Einleitung erwähnt habe.

Während Mosander in dem Titaneisen isomorphe Mischungen von titansaurem Eisenoxydul mit variablen Mengen Eisenoxyd erblickt, vertritt H. Rose[1]) die Ansicht, dass in demselben Titan und Eisen als Sesquioxyde vorliegen.

Berzelius[2]) sowol als Hermann[3]) bekämpften Rose's Ansicht, indem sie den Magnetismus, der die Gegenwart von Eisenoxydul voraussetze, in Erwägung bringen und ferner, dass bei einem Zusammentreffen von Titan, Eisen und Sauerstoff, der Affinität nur dadurch vollkommen Genüge geleistet sei, wenn die stabilsten und elektrochemisch differentesten Verbindungen entständen, in diesem Falle also Titansäure und Eisenoxydul.

Die Ansicht von Rose vertritt Scheerer.[4]) Derselbe glaubt einen Beweis für die Gegenwart von Ti_2O_3 gefunden zu haben in dem Verhalten des Minerals gegen concentrirte Schwefelsäure beim Erhitzen. Das Mineral nimmt bei dieser Operation eine blaue Farbe an. Diese Farbe bestimmt ihn, die Existenz von Ti_2O_3 anzunehmen.

Im Jahre 1858 nahm sich Rammelsberg[5]) der Titaneisenfrage an und legte in seinen zahlreichen Analysen das Hauptgewicht auf die Bestimmung des Eisenoxydes und des Eisenoxyduls in dem Mineral. Auch er benutzte neben anderen Methoden die Reduktion

---

[1]) Poggend. Annal. Bd. 14, S. 501.

[2]) Dessen Jahresbericht 25, 368.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. 43, 50.

[4]) Poggend. Annal. 1845, Bd. 64, S. 489.

[5]) Poggend. Annal. 1858, Bd. 14, S. 507—552.

im Wasserstoffstrome und brachte den sich hierbei ergebenden Gewichtsverlust auf die Eisenoxyde in Rechnung. Als wichtiges Moment seiner Untersuchungen ist wol zu betrachten, dass er in allen Titaneisen als wesentlichen Bestandtheil Magnesiumoxyd fand. So enthält z. B. das Titaneisen von Layton's Farm, N.-Amerika circa 14 pCt. Magnesiumoxyd. Nach Mosander's Ansicht wäre dasselbe einfach zu betrachten als $Ti\,O_3\,Fe + Ti\,O_3\,Mg$. Rammelsberg sagt hierüber: „Wenn man versucht, auf dieses Titaneisen die Theorie H. Rose's anzuwenden, so stösst man wegen des Magnesiumoxydes auf eine Schwierigkeit, die sich nur mittelst zweier, jedenfalls sehr gewagter Hypothesen würde beseitigen lassen. Entweder nämlich muss man annehmen, dass es ein Magnesiumsesquioxyd gebe, von der Zusammensetzung der Thonerde und des Eisenoxydes, sodass das Titaneisen eine Verbindung $Fe_2\,O_3\,.\,Ti_2\,O_3 + Mg_2\,O_3\,.\,Ti_2\,O_3$ wäre, eine Annahme, die jedenfalls sehr gewagt ist, und durch kein anderweitiges Faktum unterstützt wird. Oder man muss dieses Titaneisen als $Fe_2\,O_3\,.\,Ti_2\,O_3 + 2\,Ti\,O_3\,Mg$ betrachten, wodurch aber der grösste Vorzug von H. Rose's Theorie, die einfache Begründung der Isomorphie von Titaneisen und Eisenoxyd wieder verloren geht.“ Im Schlusse seiner Abhandlung spricht sich Rammelsberg für die Ansicht Mosander's aus.

Es haben dann Friedel und Guérin[1]) das Titansesquioxyd in Krystallen dargestellt und gezeigt, dass dasselbe mit dem Eisenoxyd isomorph ist. Daraus folgern zwar nicht diese Forscher selbst (welche im Titaneisen sowohl $Ti\,O_3\,Fe$, als auch $Ti_2\,O_3$ und $Fe_2\,O_3$ annehmen), wohl aber Groth,[2]) dass das Titaneisen

[1]) Annal. chim. phys. (5) 8, 24.

[2]) Dessen tabell. Uebersicht d. Miner. 2. Aufl. S. 35. Braunschweig, Vieweg 1882.

als ein Gemenge der beiden isomorphen Oxyde Fe_2O_3 und Ti_2O_3 zu betrachten sei.

Ueberblickt man die hier erwähnten Ansichten, so zeigt sich, dass viele Gründe für die natürliche und nächstliegende Auffassung als TiO_3Fe sprechen. Andrerseits sind für die Annahme der beiden Oxyde wesentlich geltend gemacht:

1) Mineralogische Gründe, im Zusammenhang mit den Fragen der Isomorphie; auf diese beabsichtige ich, wie schon in der Einleitung gesagt, nicht einzugehen.

2) Die blaue Farbe des Pulvers nach dem Behandeln mit Schwefelsäure.

Dieses Verhalten des Titaneisens gegen concentrirte Schwefelsäure wurde von Glatzel[1]) irrthümlich als blaue Lösung in der Schwefelsäure aufgefasst und findet sich diese falsche Angabe auch in Lehrbüchern. Auf Grund derselben wurde die Anwesenheit von Titansesquioxyd im Titaneisen behauptet. Scheerer's Beobachtung, welche sich auch durch meine Versuche bestätigt hat, ist folgende: Das gebeutelte und geschlämmte Mineral nimmt nach mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelblaue Farbe an. Diese dunkelblaue Masse ist von einem äusserst fein vertheilten weissen Pulver bedeckt. Verdünnt man nun die überstehende Schwefelsäure genügend mit Wasser, so geht der Niederschlag in Lösung, welche alsdann Titansäure und neben viel Eisenoxydul noch Eisenoxyd enthält.

Die Zersetzung des Minerals durch concentrirte Schwefelsäure findet wohl in der Weise statt, dass sich schwefelsaure Titansäure und schwefelsaures Eisenoxydul bilden, von denen ersteres ganz, letzteres theilweise in der concentrirten Schwefelsäure unlöslich sind.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1837.

Dieselbe enthält vor dem Verdünnen mit Wasser nur Eisen, kein Titan.

Dass die auf diese Weise erhaltene blaue Farbe des Minerals in keiner Beziehung auf die Existenz eines Titansesquioxydes schliessen lässt, beweist ein von Rammelsberg angestellter Versuch [1]), nach welchem wasserfreier Eisenvitriol beim Erhitzen mit Titansäure ebenfalls ein blaues Pulver gibt.

3) Die Möglichkeit, dass sich Titansesquioxyd und Eisenoxyd leicht in Titansäure und Eisenoxydul umlagern. Dass dies beim Auflösen in Säuren statthaben könnte, führt Groth [2]) als wichtiges Moment an, indem er sagt, dass Ti_2O_3 beim Auflösen dem Eisenoxyd Sauerstoff entziehen muss. Aber hiergegen ist anzuführen, dass nach Wiegand [3]) Titansesquioxyd und Eisenoxyd sehr gut neben einander in Lösung bestehen können und sich keineswegs momentan glatt umsetzen.

Weiter konnte man vermuthen, dass eine solche Umlagerung überhaupt durch die Wärme statt hätte, also nicht blos beim Auflösen, sondern auch beim Erhitzen z. B. in einem indifferenten Gasstrom.

Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurde das feinst gepulverte und gebeutelte Mineral in einem völlig trockenen und sauerstofffreien Kohlensäurestrom [4]) drei Stunden geglüht. Nach dieser Operation hatte das Mineral 0,57 pCt. an Gewicht verloren, welche Abnahme jedenfalls auf eine Beimengung organischer Bestandtheile (wie Fasern von Leinwand, Papier etc. vom Zerkleinern und Beuteln herrührend) zurück-

---

[1]) Dessen Mineralchem. 2. Aufl. 1875, S. 149 ff.

[2]) Dessen tabell. Uebers. d. Mineral. 2 Aufl., S. 36

[3]) Zeitschr. d. anal. Chem. 21, 516.

[4]) CO_2 geleitet durch 1) Wasser, 2) Permanganatlösung, 3) concentrirte Schwefelsäure, 4) glühende Kupferspiralen, 5) concentrirte Schwefelsäure, 6) Phosphorpentoxyd.

zuführen ist. Im Uebrigen ist dieses auf diese Weise geglühte Mineral von dem natürlichen nicht zu unterscheiden. Auch ist das Verhalten gegen heisse concentrirte Schwefelsäure noch ganz das gleiche. Ein Unterschied ist zu erblicken in der Farbe der concentrirten Schwefelsäure nach der Digestion derselben mit dem geglühten Titaneisen. Denn dieselbe ist wasserhell, während das ungeglühte Mineral die concentrirte Schwefelsäure etwas bräunlich färbt. Diese geringe Färbung bestätigt meine Ansicht betreffs der Abnahme beim Glühen im Kohlensäurestrom, nämlich Beimengung organischer Bestandtheile. Eine Umlagerung des Titaneisens durch die Wärme allein hat also nicht statt.

Wie man sieht, sind die bisher geltend gemachten chemischen Gründe, welche für das Gemenge der Oxyde sprechen würden, leicht zu entkräften. Wenn aber Ti_2O_3 in dem Titaneisen vorhanden sein soll, so müsste es doch auf irgend eine Weise gelingen, dasselbe zu isoliren. Zu dem Zwecke stellte ich eingehende Versuche an über das Verhalten von Titaneisen in reducirenden Gasströmen, und zwar in

1) Wasserstoff,
2) Schwefelwasserstoff.

Zur Untersuchung wurden verwendet Titaneisen von Egersund, von Snarum in Norwegen und der Menaccanit.

Zu den Reduktionen im Wasserstoffstrom wurde der Wasserstoff in derselben sorgfältigen Weise gereinigt, wie ich es bei den Natriumversuchen beschrieben habe.

Bei diesen Versuchen ging ich von der Annahme aus, dass beim Glühen im Wasserstoffstrom die Oxyde des Eisens zu Metall reducirt würden und dass ferner im Falle Titansesquioxyd vorhanden, dasselbe in dieser Form erhalten bliebe. Eine weitere Reduktion als zu

dieser Stufe ist ausgeschlossen, da ja Wasserstoff Titansäure nur zu einem Zwischenoxyd $Ti_7 O_{12}$ zu reduciren vermag. Bei Anwesenheit von Titansäure hätte sich im günstigsten Falle nur dieses letztere Produkt bilden können. Nach Entfernung des Eisens durch Lösen in verdünnten Säuren musste es alsdann gelingen, die Oxydationsstufe der zurückbleibenden Titanverbindung zu bestimmen.

Das Mineral wurde vor und nach der Reduktion, welche jedesmal durch zweistündiges Glühen zur Ausführung gebracht wurde, gewogen und die Abnahme constatirt. Alsdann wurde das Reduktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure ausgekocht, wobei stets das Eisen, niemals aber Titan in Lösung ging. Die zurückbleibende Titanverbindung wurde alsdann mit Wasser, später mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Völlig trocken wurde dann durch Verglühen an der Luft die Sauerstoffaufnahme ermittelt.

Die Reduktion im Schwefelwasserstoffstrome beruht auf demselben Prinzip. Titan, ganz gleich in welcher Oxydationsstufe, wird von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen, während die Eisenoxyde Schwefeleisen bilden, welches dann durch Säuren entfernt werden kann. Bei dieser Methode wird selbstverständlich das Mineral nach der Reduktion eine Gewichtszunahme zeigen. Nach dem Ausziehen des Schwefeleisens durch verdünnte Schwefelsäure wurde die zurückbleibende Titanverbindung nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol zur Entfernung des Schwefels mit (durch Schütteln mit metallischem Quecksilber gereinigtem) Schwefelkohlenstoff behandelt. In denselben waren ganz minimale Mengen von Schwefel in Lösung gegangen.

A. Reduktion im Wasserstoffstrome.

Versuch I.

Gewichtsverlust des Minerals nach $^3/_4$ Stunden . . = 9,16 pCt.
„ dieses Reduktionsproduktes nach 2 Stunden . . . . = 3,17 pCt.
„ gesammter . . . = 12,33 pCt.

1) Sauerstoffaufnahme der Titanverbindung nach Entfernung des Eisens durch verdünnte Schwefelsäure = 2,53 pCt.
2) Sauerstoffaufnahme nach Entfernung des Eisens durch Essigsäure = 1,12 pCt.

Anmerkung. Bei Nr. 2 war die Titansäure nach dem Glühen grauweiss, während sie bei Nr. 1 noch Eisenfarbe erkennen liess; daher bei Nr. 1 die grössere Sauerstoffaufnahme.

Versuch II.

Gewichtsverlust des Minerals . . = 12,23 pCt.
Sauerstoffaufnahme der Titanverbindung . . . . . = 2,15 pCt

B. Reduktion im Schwefelwasserstoffstrome.

Versuch I.

Gewichtszunahme des Minerals . . = 9,43 pCt.
Sauerstoffaufnahme der Titanverbindung . . . . . = 0,97 pCt.

Versuch II.

Gewichtszunahme des Minerals . . = 9,73 pCt.
Sauerstoffaufnahme der Titanverbindung . . . . . = 0,07 pCt.

Berechnet ist für diese Uebergänge bei der Reduktion:

Wenn $7\ Ti\ O_3\ Fe$ in $Ti_7\ O_{12} + 7\ Fe + 9\ O$ übergehen, sollen sie 13,4 pCt. an Gewicht verlieren; für

den Uebergang von TiO_3Fe in $TiO_2 + Fe + O$ berechnet sich ein Gewichtsverlust von 10,52 pCt. Das Resultat wird wohl stets in der Mitte liegen; denn der völlige Uebergang von TiO_2 in Ti_7O_{12} ist im Glasrohre nicht zu erreichen. Ausserdem wird die Zahl noch etwas verändert durch beigemengtes Fe_2O_3; andrerseits wirkt vermindernd die unverändert bleibende Gangart. Für $Ti_2O_3 . Fe_2O_3$ wäre nur ein Uebergang in $Ti_2O_3 + 2\,Fe + 3\,O$ möglich, wofür sich eine Abnahme von 15,7 pCt. berechnet. Hier müsste ferner die Reduktion leicht mit einem Male bis zu diesem Punkte gehen; denn Fe_2O_3 wird ja leicht reducirt. Thatsächlich wurde aber nach den ersten $^3/_4$ Stunden nur 9,16 pCt. erhalten, erst nach längerem Glühen die 12,33 pCt. Berechnet ist für den Uebergang von TiO_3Fe in $TiO_2 + FeS$ eine Zunahme von 10,52 pCt. während für $Ti_2O_3 . Fe_2O_3$ in $Ti_2O_3 + 2\,FeS$ eine solche von 5,26 pCt. Die Zunahme wird von 10,5 pCt. auf 9,43 pCt. resp. 9,73 pCt. verringert durch 1) Gangart, 2) Partielle Reduktion der TiO_2 durch den beim Zerfall des Schwefelwasserstoffs über 400° entstehenden Wasserstoff.

Die erhaltenen Resultate weisen demnach durchaus nicht auf das Vorhandensein von Ti_2O_3 hin. Die Beweiskraft meiner Versuche wäre nur dann erschüttert, wenn sich Titaneisen im indifferenten Gasstrom umlagern würde, so dass man annehmen könnte, es sei schon vor der Einwirkung des Wasserstoffs resp. Schwefelwasserstoffs aus den Oxyden TiO_3Fe entstanden. Dies ist aber, wie oben gesagt, nicht der Fall.

Dass sich Titansesquioxyd während des Auswaschens mit Säuren oxydiren könnte, ist ebenfalls nicht anzunehmen; denn nur die Hydroxyde sind leicht durch den Sauerstoff der Luft oxydabel; Friedel und Guérin's Ti_2O_3 dagegen völlig luftbeständig, in

siedender Salpetersäure unlöslich und wird nur von concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd gelöst.

Zur Vergleichung der Eigenschaften beabsichtigte ich das von Hautefeuille[1]) durch Schmelzen von Titansäure, wasserfreiem Eisenflurrür und viel Chlornatrium gewonnene künstliche titansaure Eisenoxydul darzustellen. Es gelang mir jedoch nicht auf die von demselben angegebene Methode benannten Körper zu erhalten, obwohl der Versuch bei den verschiedensten Temperaturen (bis zur Hitze eines Perrot'schen Ofens steigend) angestellt wurde; vielmehr resultirten bei meinen Versuchen stets Krystalle von orthotitansaurem Eisenoxyd $(TiO_4)_3 Fe_4$. Die Analyse dieser Krystalle ergab folgende Zahlen:

Für $(TiO_4)_3 Fe_4$ ist

Berechnet		Gefunden
TiO_2	42,85	43,04 pCt.
Fe_2O_3	57,14	56,90 „

Man könnte mir den Einwand machen, dass bei meinen Versuchen der Luftsauerstoff durch das Chlornatrium nicht sorgsam abgehalten worden sei. Dieses Bedenken lässt sich jedoch mit der Thatsache widerlegen, dass in dem wässrigen Auszuge der Chlornatriumschmelze nur Eisenoxydul, aber kein Eisenoxyd nachzuweisen war, was bei Luftzutritt wohl unmöglich gewesen wäre. Das Verhalten dieses orthotitansauren Eisenoxydes beim Glühen im Wasserstoffstrome wurde geprüft und folgende Zahlen ermittelt:

Abnahme beim Glühen . . . . . = 18,71 pCt.
Sauerstoffzunahme der nach dem Ausziehen des Eisens restirenden Titanverbindung . . . . . = 1,86 pCt.

[1]) Comptes rend. 59,733.

Berechnet ist für die Abnahme von $(TiO_4)_3Fe_4$ in $3\,TiO_2 + 4\,Fe$ die Zahl 17,14 pCt. Addirt man zu derselben die Zahl der Sauerstoffabnahme für die vom Eisen getrennte Titanverbindung, also 1,86, so resultirt die Zahl 19,00 als berechnete Gesammtabnahme, welche von der wirklich gefundenen um 0,29 differirt.

Eine Verbindung von Titansäure mit Eisenoxyd verhält sich also bei der Reduktion im Wasserstoffstrome ganz analog dem Titaneisen. Mit heisser concentrirter Schwefelsäure digerirt, nimmt das orthotitansaure Eisenoxyd eine grüne Farbe an; ausserdem ist ein weisses Pulver zu erkennen. Beim Verdünnen mit Wasser tritt Lösung ein, in welcher aber natürlich nur Eisenoxyd und Titansäure, kein Eisenoxydul nachzuweisen sind.

Ich kann demnach meine Anschauung über die Constitution des Titaneisens nur, wie folgt, zusammenfassen: Kein chemischer Grund spricht für eine andere Zusammensetzung des Minerals als TiO_3Fe; alle Beobachtungen begründen dieselbe. Will man aus krystallographischen Gründen eine andere Constitution annehmen, so wäre erst die chemische Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit derselben zu beweisen.

Das Gesammtergebniss dieser Arbeit lässt sich zum Schlusse in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Es wurden drei neue Oxychloride des Titans, die „Chloride der Titansäure“ benannten Verbindungen $TiCl_3OH$, $TiCl_4(OH)_2$, $TiCl(OH)_3$ dargestellt und beschrieben.

2) Alle Lösungen von Titanverbindungen werden von Zink in saurer Lösung bis zur Sesquioxydstufe Ti_2O_3 reducirt.

3) Natriumdampf reducirt wasserfreie Titansäure nicht in einfacher Weise zu Ti_2O_3 oder TiO, von welchen letzteres nur partiell entsteht.

4) Das gebildete Ti_2O_3 wird in einer Verbindung mit Na_4O erhalten, der wahrscheinlich die Formel TiO_3Na_3 zukommt.

5) Aus dem Titaneisen entsteht mittelst Natrium eine analog zusammengesetzte Verbindung TiO_3NaFe.

6) Die Constitution des Titaneisens ist vom chemischen Standpunkt aus als die eines titansauren Eisenoxyduls aufzufassen.

7) Künstliches titansaures Eisenoxydul konnte nicht erhalten werden, wohl aber orthotitansaures Eisenoxyd.